

**Dialog eLink:** [Order File](#)  
[History](#)

**Ceramic electronic component mfr. - by selectively coating ceramic substrate with paste contg. silver cpd., heat treating, etc.**

**Patent Assignee: MATSUSHITA ELEC IND CO LTD**

**Patent Family (2 patents, 1 country)**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
JP 56146221	A	19811113	JP 198050605	A	19800416	198152	B
JP 1988004332	B	19880128	JP 198050605	A	19800416	198808	E

**Priority Application Number (Number Kind Date):** JP 198050605 A 19800416

**Patent Details**

Patent Number	Kind	Language	Pages	Drawings	Filing Notes
JP 56146221	A	JA	6		

**Alerting Abstract:** JP A

Paste contg. a Ag cpd. is selectively printed on desired portions of a ceramic substrate, and heat-treated at 350-850 deg.C to form Ag particle layers of thickness less than 1 micron. The Ag particle layers are subjected to displacing treatment in a soln. contg. Pd to Pt ions. The Ag particle layers obtd. are electroless-plated with Ni, Co or Cu to form metal electrodes.

Pref. the Ag cpd. is AgNO<sub>3</sub>, Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, silver acetate or silver cyanide. The soln. contg. Pd or Pt ions is pref. prepd. by dissolving PdCl<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O in water or alcohol. Specifically, paste is produced by mixing AgNO<sub>3</sub>, cellulose as a binder and butyl carbitol as a solvent.

Stability of metal electrodes on an electronic part is improved. and cost of the electrodes is reduced to 1/10-1/20.

**International Classification (Additional/Secondary):** H01C-017/28, H01C-007/10, H01G-001/01,

H01G-004/12, H01L-021/28, H01L-041/22

## **Original Publication Data by Authority**

### **Japan**

Publication Number: JP 56146221 A (Update 198152 B)

Publication Date: 19811113

Assignee: MATSUSHITA ELEC IND CO LTD (MATU)

Language: JA (6 pages)

Application: JP 198050605 A 19800416 (Local application)

Original IPC: H01C-7/10 H01C-17/28 H01G-1/01 H01G-4/12 H01L-21/28 H01L-41/22

Current IPC: H01C-7/10 H01C-17/28 H01G-1/01 H01G-4/12 H01L-21/28 H01L-41/22|JP 1988004332  
B (Update 198808 E)

Publication Date: 19880128

Language: JA

Application: JP 198050605 A 19800416

Derwent World Patents Index

© 2008 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 2280616

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—146221

⑬ Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和56年(1981)11月13日
H 01 G 4/12		2112—5E	
H 01 C 7/10		6918—5E	発明の数 1
17/28		6730—5E	審査請求 未請求
H 01 G 1/015		2112—5E	
H 01 L 41/22		7131—5F	
// H 01 L 21/28		7638—5F	(全 6 頁)

⑮ セラミック電子部品の製造方法

⑯ 発明者 小川誠

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

⑰ 特 願 昭55—50605

⑱ 出 願 昭55(1980)4月16日

⑲ 発明者 本城克彦

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

⑳ 発明者 多木宏光

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

㉑ 出 願 人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地

㉒ 発明者 佐藤紀哉

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

㉓ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1、発明の名称

セラミック電子部品の製造方法

2、特許請求の範囲

- (1) セラミック基板の必要個所に銀化合物を含むペーストを付与し、その後350℃〜500℃<sup>2</sup>範囲内の温度で熱処理を施して、前記セラミック基板上に1 μmを越えない厚さの金属銀粒子層を形成し、その後、Pd または Pt の少なくともいずれか一方のイオンが含まれている溶液中で置換処理を施し、さらに無電解メッキをしてニッケル、コバルトまたは銅の金属電極を形成することを特徴とするセラミック電子部品の製造方法。
- (2) セラミック基板としてあらかじめ表面を粗面化してなる基板を使用することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のセラミック電子部品の製造方法。
- (3) 銀化合物を含むペーストを、印刷法または吹付法により、セラミック基板の面にその周縁部

分を残して他の部分に塗布することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のセラミック電子部品の製造方法。

3、発明の詳細な説明

本発明は諸特性の安定したセラミック電子部品を容易にかつ安価に製造することができる方法に関するものである。

従来から、誘電体素子や圧電素子、半導体素子等の機能特性を利用したセラミック電子部品の電極には、磁器素体の表面に Ag, Ag-Pd, Ag-Pt, Ag-Ni 等の貴金属を主体とした焼付電極が使用されている。しかし、近年の貴金属の価格高騰に伴ない、メッキによる電極の形成法が種々開発されつつある。しかしながら、これら方法にも多くの欠点がある。たとえば、セラミック素体表面にガラスフリットが含まれている焼付銀電極を形成し、その後ニッケル電極または銅電極を電解メッキ法等により形成することも可能であるが、この方法には、焼付金属層表面が粗面で多くの小孔が存在しているために、メッキ処理の際にメッキ液

がこの小孔内部に浸透し、焼付金属層とセラミック素体の付着強度を劣化させるという欠点があった。他の方法としては無電解ニッケルメッキ法が用いられており、これは最初に塩化錫と塩化パラジウムを化学的反應をさせて、素体表面に触媒活性化処理をほどこすことが一般的であった。しかし、この方法にはセラミック電子部品用の電極として使用する場合には多くの問題がある。すなわち、電極材料や関連材料の種類および取付方法によって引張強度が低下する（銀焼付け電極に比べて $\frac{1}{2}$ に低下）だけでなく、電気的特性寿命試験による特性劣化等がいちぢるしく劣化するものであった。たとえば、セラミック電子部品素体に無電解ニッケルメッキ方法は、その工法の性質上、基板全周表面上に形成されやすく、その場合には周側面のメッキ膜を研削除去して対向電極を形成するのであるが、沿面耐電圧距離が基板の厚みで決定され、電極周端部における電界の集中によって絶縁破壊が起こりやすく、基板をあまり薄くすることができなかった。また、これらの方法に代え

て部分メッキ法の使用も考えられる。これは、セラミック素体表面に所要パターンの金属層を形成するに際し、あらかじめセラミック素体表面の所要個所にメッキレジストを付与しておき、ついでその表面を活性化したのち、メッキレジストを除去し、その後無電解メッキを施してセラミック素体表面に金属層を形成する方法である。これ以外にも、真空蒸着法やフォトリソ法等種々の方法があるが、いずれの方法によってもセラミック電子部品用電極としては満足する結果が得られていない。すなわち、従来から知られているメッキ付与方法では、メッキの密着性が悪く、特にまた、コンデンサを例にとった場合、小型化を目的としたコンデンサの素体厚みは $0.1 \sim 0.3$ mmと薄く、その直径が $4.5 \sim 16$ mmと種々あり、量産性を考慮した場合、実施困難なものであった。さらに容量値を少しでも大きく得るために、素体の対向する二つの面全体にそれぞれ電極を形成した場合に、上述したように寿命特性が極度に悪く、信頼性上から磁器面の電極を設ける必要があった。

本発明は、このような従来の方法にあった数多くの欠点を除去し、寿命特性がいちぢるしく安定しているセラミック電子部品の製造方法を提供するものである。すなわち、本発明の方法はセラミック基板の必要局部個所にAg化合物を含むペーストを付与し、その後、非酸化性雰囲気中で熱処理を施し、基板上に $1.0 \mu\text{m}$ を越えない厚さの金属銀微粒子層を析出させ、その後、PdまたはPtイオンの少なくともいずれか一方が含まれている溶液中で置換処理してから、無電解メッキにより、ニッケル、コバルト、銅の電極を形成するものである。この方法によって得られた電極は、従来の焼付銀電極法によって得られた電極に比べて非常に良好な特性を有し、十分な機能を得ることができるものである。

以下、本発明の方法について、実施例をあげて説明する。

まず、圧電体基板としては $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$  -  $\text{PbTiO}_3$  -  $\text{PbZrO}_3$  系の素体を、また、誘電体セラミック基板としては $\text{BaTiO}_3$  -  $\text{BaZrO}_3$  -

$\text{PbTiO}_3$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  -  $\text{TiO}_2$  系の素体をそれぞれ用いた。それらの厚みは $0.15 \sim 1.3$ mm、直径 $4 \sim 12$ mmである。これら基板の全面に、あるいは両面に $1$ mmの縁（端面部）が残るようなマスクを用い、吹付法または印刷法によってペーストを付与した。なお、セラミック表面と電極との接着強度、特性向上を目的として、セラミック素子面をあらかじめ化学的処理、機械的処理により粗くしておくこともよい方法である。なお、Ag化合物が含まれているペーストは $\text{AgNO}_3$ 、アミド系、フェノール系またはセルローズ系等の有機バインダー成分、エチルセロソルブ、ブチルカルビトールまたはアルコール等の溶剤を用い、印刷用としては粘度 $30000 \sim 60000$  c.S.P.、吹付用としては粘度 $100 \sim 400$  c.S.P.に調整して作製し、これをセラミック基板の裏表に付与した。その後、 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度で乾燥させた後、電気炉を用い、 $350 \sim 850^\circ\text{C}$ の範囲内の温度で焼付けし、金属銀微粒子層を形成した。次いで、 $0.01$  %のPd, Ptイオンが含まれている溶液で置換処

7  
理をした後、無電解メッキ法によりニッケル、コバルト、銅の金属膜を形成した。なお、Pd または Pt 溶液は  $\text{PdCl}_2$  または  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を  $\text{HCl}$  または水、アルコールに溶解させ、さらに水で希釈して作製した。

次に Sn-Pb 系主体の半田材料を用いて浸漬法によりリード線を取付け、その後、フェノール系被覆樹脂、ワックス含浸を行なって完成品とした。

本発明において、Ag 化合物の成分を含むペーストを付与し、その後  $350^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$  の範囲内の温度で焼付けすることの必要性は、セラミック基板面に安定した金属銀微粒子を形成することであり、 $350^\circ\text{C}$  より低い温度では樹脂成分が残り、金属電極の均一な形成が困難になるだけでなく、その接着強度も低下するので好ましくない。また、 $850^\circ\text{C}$  より高い温度では、金属銀粒子層が良好な状態で形成されず、金属電極を形成するためのメッキ皮膜の形成が不均一になり、電子部品としての特性が悪化する。

上述では Ag 化合物として  $\text{AgNO}_3$  を用いている

9  
の含まれている溶液中で置換処理をするのは、Ag 粒子に Pd, Pt を析出させるためであり、これは本発明における重要な工程の一つである。

金属銀微粒子層は、その厚さが  $1\ \mu\text{m}$  以下であるときには(無論は含まない)、十分その機能を発揮することができる。その厚さが  $1\ \mu\text{m}$  を越えると、従来の焼付銀(厚さ  $1\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ )と比較して、價格的に特徴がなくなる。そして、湿中負荷寿命試験において、Ag のイオンマイグレーションが発生し、電子部品としての特性のばらつきが大きくなる。それだけでなく、Ni, Co, Cu の無電解メッキにおいて、電極の輪郭が不明瞭になり、寸法外の部分にも Ni, Co, Cu が付着するという欠点を生じる。

すなわち、上述のような金属銀粒子層を形成し、その上に Pd, Pt を析出させ、さらに Ni, Co, Cu の無電解メッキをすることによって始めて、湿中負荷寿命試験において、Ag イオンマイグレーションが発生しなくなるものである。無論、この下地となる Ag の層は  $1\ \mu\text{m}$  以下と非常に薄いも

が、それに代えて有機酸銀、 $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 、酢酸銀、シアン化銀等、焼付後に Ag が金属粒子として残る化合物を使用しても、まったく同等の効果を得ることができる。

また、ニッケルメッキ法はニッケルイオンか還元剤を用いてニッケル金属を析出させるのであるが、還元剤には次亜磷酸ナトリウムまたは水素化硼素化合物を用いることができる。そして、リード線等の端子付けにおいては銀成分を含有している Ni メッキ面には Pb 成分が  $50\% \sim 75\%$ 、Sn 成分が  $50\% \sim 25\%$  と Pb 成分が多い半田材料を用いればよく、また硼素成分を含有している Ni メッキ面には Pb 成分が  $50 \sim 25\%$ 、Sn 成分が  $50 \sim 75\%$  と Sn 成分の多い半田材料を用いればよい。

銅メッキには、たとえば、金属塩として硫酸銅を、また還元剤としてホルマリンを、錯化剤として EDTA を、アルカリ剤として水酸化ナトリウムを用いればよい。

金属銀微粒子を析出させた後、Pd, Pt イオン

10  
のであり、それ自体で電極としての機能を発揮し得ないものである。

表  
第1表、第2表および第3表に、本発明の方法の実施例と比較例を対比させて示す。

第1表に、誘電体材料である  $\text{BaTiO}_3 - \text{SrTiO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$  系について、本発明の方法を適用したときの、実施例と比較例を対比させて示す。表の誘電特性としての誘電率  $\epsilon$  および誘電正接  $\tan \delta$  は、 $20^\circ\text{C}$  の温度下において  $1\text{kHz}$  の周波数で測定した値で示しており、また湿中寿命試験は温度  $85^\circ\text{C}$ 、相対湿度  $85\%$  の高温高湿雰囲気中において、直流電圧  $1000\text{V}$  を  $1000$  時間印加するという条件で実施した。絶縁抵抗は直流  $1000\text{V}$  を  $2$  分間印加して測定した。

(以下余白)

第 1 表

No	金属銀粒子層の厚さ(μm)	銀化合物含有ペーストの焼付温度(℃)	初 期 値			湿中負荷寿命試験後の値			電極エッジの明瞭さ
			ε	$\tan \delta \times 10^{-4}$	絶縁抵抗(Ω)	ε	$\tan \delta \times 10^{-4}$	絶縁抵抗(Ω)	
1	0.05	600	2240	18	$3.5 \times 10^{15}$	2130	22	$1.5 \times 10^{15}$	よ
2	0.1	600	2270	16	$3.8 \times 10^{15}$	2200	20	$1.7 \times 10^{15}$	よ
3	0.3	600	2340	11	$3.8 \times 10^{15}$	2200	14	$1.9 \times 10^{15}$	よ
4	0.7	600	2320	12	$3.7 \times 10^{15}$	2270	16	$1.5 \times 10^{15}$	よ
5	1.0	600	2300	13	$3.6 \times 10^{15}$	2260	20	$9.6 \times 10^{12}$	やや悪
6	1.2	600	2140	26	$1.0 \times 10^{15}$	2090	41	$8.7 \times 10^{11}$	悪
7	0.3	330	1645	56	$7.2 \times 10^{12}$	1360	102	$4.6 \times 10^{11}$	悪
8	0.3	350	1980	30	$1.6 \times 10^{13}$	1840	39	$6.8 \times 10^{12}$	よ

上表において、No 6, 7, 14 は本発明の範囲外の比較例である。なお、No 1 ~ 6 は銀化合物含有ペーストの焼付温度を一定にし、金属銀粒子層の厚み(平均値)を変化させたもので、1 μm 以下の厚さであれば安定した特性を示していることがわかる。なお、No 6 においては、設計された電極寸法より大きく電極が形成されるため、寿命特性において特性劣化が認められる。No 7 ~ 14 は金属銀粒子層の厚みを一定にし、焼付温度を変化させた場合の特性であり、焼付温度の低い No 7 は誘電率が低く、寿命特性も悪いものであった。No 14 は誘電正接が悪く、また半田付性も悪いものであった。No 15 は Pt イオン溶液を使用し、Ni メッキを施した例であり、安定した特性を示している。また、No 16 は Cu メッキを施した例であり、これも安定している。

第 2 表は圧電体材料である  $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$  系について、本発明の方法を適用したときの実施例と、その比較例を示す。

第 2 表

No	金属銀粒子層の厚さ(μm)	銀化合物含有ペーストの焼付温度(℃)	初 期 値			湿中負荷寿命試験後の値			電極エッジの明瞭さ
			ε	電気機械結合係数(%)	共振抵抗(Ω)	ε	電気機械結合係数(%)	共振抵抗(Ω)	
9	0.3	450	2170	24	$2.0 \times 10^{13}$	2020	29	$9.8 \times 10^{12}$	よ
10	0.3	550	2300	16	$3.1 \times 10^{15}$	2210	18	$1.2 \times 10^{13}$	よ
11	0.3	700	2240	20	$2.5 \times 10^{15}$	2140	25	$1.0 \times 10^{13}$	よ
12	0.3	800	2190	26	$1.6 \times 10^{15}$	2060	31	$8.5 \times 10^{12}$	よ
13	0.3	850	2150	28	$1.0 \times 10^{15}$	2020	35	$7.6 \times 10^{12}$	よ
14	0.3	870	2040	46	$8.2 \times 10^{12}$	1890	66	$2.6 \times 10^{12}$	悪
15	0.1	600	2220	18	$2.9 \times 10^{15}$	2160	22	$9.8 \times 10^{12}$	よ
16	0.5	600	2320	12	$3.6 \times 10^{13}$	2260	14	$1.0 \times 10^{15}$	よ

No	金属銀粒子層の厚さ ( $\mu\text{m}$ )	銀化合物含有ペーストの焼付温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\epsilon$	初 期 値		湿中負荷寿命試験後の値	
				電気機械結合係数 (%)	共振抵抗 ( $\Omega$ )	電気機械結合係数 (%)	共振抵抗 ( $\Omega$ )
1	0.05	600	2680	67.0	37.2	64.8	39.6
2	0.1	600	2700	69.8	36.4	67.5	38.7
3	0.3	600	2730	72.4	31.8	71.9	32.2
4	0.7	600	2740	72.0	32.4	70.7	34.4
5	1.0	600	2750	69.2	38.6	67.5	41.2
6	1.2	600	2750	65.2	41.2	60.7	50.7
7	0.3	330	2090	63.4	43.2	57.1	55.5
8	0.3	350	2570	68.5	39.6	62.4	46.1

9	0.3	450	2620	70.2	36.5	67.0	40.0
10	0.3	550	2700	71.8	33.7	68.8	36.7
11	0.3	700	2700	73.4	34.5	70.7	38.5
12	0.3	800	2540	69.5	37.4	64.2	41.1
13	0.3	850	2410	68.0	39.0	63.7	47.5
14	0.3	870	2140	65.2	44.0	58.3	51.0

第 3 表

No	金属銀粒子層の厚さ(μm)	銀化合物含有ペーストの焼付温度(℃)	V <sub>1mA</sub> (V)	電圧非直線指数	
				初期値	湿中負荷寿命試験後
1	0.05	600	110	64	60
2	0.1	600	112	67	63
3	0.3	600	115	68	65
4	0.7	600	114	68	65
5	1.0	600	97	60	54
6	1.2	600	84	49	40
7	0.3	330	93	57	43
8	0.3	350	98	61	58
9	0.3	450	108	63	61
10	0.3	550	111	66	62
11	0.3	700	112	67	64
12	0.3	800	113	64	60
13	0.3	850	115	59	53
14	0.3	870	118	54	48
15	0.3	600	112	64	60
16	0.5	600	114	66	62

上表において、No 6, 7, 14 は本発明の範囲外の比較例である。No 1~7 は銀化合物含有ペーストの焼付温度を 600℃ 一定とし、金属銀粒子層の平均厚さを变化させた場合の特性を示したもので、No 3, 4 等は優秀な特性を示し、湿中負荷寿命試験においていちぢるく安定した値を示している。No 7~14 は金属銀粒子層の厚みを 0.3 μm (平均値) 一定とし、焼付温度を变化させた例で、No 7, 14 のように本発明の範囲外の温度では誘電率、電気機械結合係数、共振抵抗等の特性値が低く、さらに寿命特性も悪いものである。

第 3 表はバリスタ材料である ZnO 系について、本発明の方法を適用したときの実施例と、その比較例を示す。表において、V<sub>1mA</sub> はバリスタ電圧で、1 mA の電流を流したときの電極間電圧で表わしている。

(以下余白)

上表において、No 6, 7, 14 は本発明の範囲外の例であり、特に金属銀粒子層を厚く形成した No 6 は ZnO 系セラミックバリスタ素体に対するオーム電極特性が悪くなり、電圧非直線指数がいちぢるしく悪くなっているものである。さらに、銀化合物含有ペーストの焼付温度が本発明の範囲外である No 7, 14 も、それぞれ特性が不安定なものである。No 15 は Pt イオン溶液を使用し、Ni メッキを~~独立~~<sup>施</sup>した例であり、安定した特性を示している。また、No 16 は Cu メッキを施した例であり、これも安定している。

ここには示していないが、リード線と電極面との接着強度も従来からの焼付銀電極品に比べて同等か、さらには優れた値を示している。また、一般に実施されているメッキ方法では、素体全面にメッキが形成されるが、本発明の方法は~~スクリーン~~<sup>スクリーン</sup>パターンを用いることにより、端面部を残した電極形成をすることができ、コンデンサ等のエッジ部分を必要とする部品の電極形成には特に良好である。

以上のように、本発明のセラミック電子部品の製造方法は、従来の焼付電極銀等比べて電極の価格が  $1/10 \sim 1/20$  ですみ、特性もいぢぢるしく安定であり、現在の貴金属の価格高騰に十分対処できるもので、産業的価値の大なる製造方法である。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

## 第1頁の続き

- ⑦発明者 黒田正二  
門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内
- ⑦発明者 久々原九州男  
門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内
- ⑦発明者 帆足博之  
門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内
- ⑦発明者 長谷川健一  
門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内